

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Mai 2002 (30.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/42357 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 69/00, (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, 69/16, 69/38 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/13595

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. November 2001 (22.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 58 292.3 23. November 2000 (23.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WINTERLING, Helmut [DE/DE]; Wittelsbachstrasse 74, 67061 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Michael [DE/DE]; Pater-Baroffio-Weg 29, 67071 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/42357 A2 (54) Title: POLYAMIDE

(54) Bezeichnung: POLYAMID

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyamides. Said method is characterised in that the polymerisation of starting monomers is carried out in the presence of between 2.3 and 10 mmol - in relation to 1 mol of carboxamide group of the polyamide - of a compound used as a chain transfer agent, comprising a nitrile group and a functional group capable of forming a carboxamide group.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation von Startmonomeren in der Gegenwart von 2,3 bis 10 mmol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppe des Polyamids, einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durchführt.

Polyamid

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation von Startmonomeren in der Gegenwart von 2,3 bis 10 mmol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppe des Polyamids, einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durchführt.

10 Ferner betrifft sie ein nach diesem Verfahren erhältliches, insbesondere erhaltenes Polyamid, weiterhin Polyamid, enthaltend eine über eine Carboxamidgruppe chemisch an die Polymerkette gebundene Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, in einer Menge im Bereich von 2,3 bis 10 mmol, bezogen auf 1 mol 15 Carboxamid-Gruppen des Polyamids, sowie Fäden, Fasern, Flächengebilde und Formkörper enthaltend ein solches Polyamid, insbesondere bestehend aus einem solchen Polyamid.

20 Polyamide stellen technisch bedeutsame thermoplastische Polymere dar, die üblicherweise in geschmolzenem Zustand, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguß, zu Fäden, Fasern, Flächengebilden und Formkörpern verarbeitet werden.

Bei dieser Verarbeitung im geschmolzenen Zustand ist es erforderlich, daß das Polymer eine hohe Schmelzstabilität aufweist. Veränderungen des Polymers infolge der thermischen Belastung im geschmolzenen Zustand werden üblicherweise als Viskositätsänderung der Schmelze gemäß der Norm DIN EN ISO 1133 bestimmt. Solche Viskositätsänderungen der Schmelze können sowohl Ausdruck einer Degradation des Polymers, wie auch einer Nachkondensation sein.

25 Zudem sollten die aus solchen Polymeren erhältlichen Fäden, Fasern, Folien und Flächengebilde eine hohe Stabilität gegenüber thermischen Belastungen unterhalb des Schmelzpunktes aufweisen. 30 Als Meßgröße wird hierzu in üblicher Weise die Kerbschlagzähigkeit nach Warmlagerung gemäß der Norm DIN EN ISO 179 herangezogen.

40 Zur Stabilisierung des Polyamids hinsichtlich einer Viskositätsänderung der Schmelze, wie auch hinsichtlich einer thermischen Belastung unterhalb des Schmelzpunktes von aus solchen Polyamiden hergestellten Produkten werden üblicherweise vor oder während der

Polymerisation aus den Startmonomeren Kettenregler, beispielsweise Propionsäure, zugegeben, wobei eine weitere Verbesserung dieser Stabilisierung wünschenswert ist.

5 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Polyamide mit verbesserter Schmelzstabilität und verbesserter Schlagzähigkeit nach Warmbehandlung sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Polyamide, zur Verfügung zu stellen.

10 Demgemäß wurden die eingangs definierten Polyamide, Verfahren zur Herstellung solcher Polyamide, sowie Fäden, Fasern, Flächengebilde und Formkörper enthaltend ein solches Polyamid, insbesondere bestehend aus einem solchen Polyamid gefunden.

15 Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymeren, Mischungen und Pflropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyenantholactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Polyamiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX®, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR®, US-A-3,671,542).

Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation aus Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation aus Aminosäuren oder deren Derivaten, wie Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend oder gleichzeitig von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation aus Carbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend oder gleichzeitig von der Polymermasse entfernt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

Die Polymerisation aus Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangs oligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

Als Startmonomere können Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe 5 bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen oder Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

10

Als Startmonomere kommen

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₂ - bis C₁₈ - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, 15 wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam, insbesondere Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere, sowie deren Salze, wie Alkalosalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

Monomere oder Oligomere von C₂ - bis C₂₀ - Aminosäureamiden, wie 25 6-Aminocapronsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Ester, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C₂ - bis 30 C₂₀ -, vorzugsweise C₃ - bis C₁₈ - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocapronsäureester, beispielsweise 6-Aminocapronsäuremethylester, 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

35 Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen 40 Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

5 mit einer C₈ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate , beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₂ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkyldiamins, wie Tetramethylendiamin oder vorzugsweise Hexamethylendiamin,

15 mit einer C₉ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

25 mit einer C₂ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

30 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₈ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₈ - bis C₁₂ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate , beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

40 Monomere oder Oligomere eines C₆ - bis C₂₀ - vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C₉ - bis C₂₀ - , vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

5

mit einer C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₄ - aliphatischen Dicarbonsäure, wie Sebacinsäure, Decandicarbonsäure oder Adipinsäure,

10 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

15 mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

20 sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

25 mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

sowie deren Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere oder Hexamere,
30

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Ppropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere in Betracht.

Bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangs oligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 und den Aramiden Poly-metaphenylen-isophthalamid oder Poly-paraphenylen-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 und Nylon 66, führen, wie Caprolactam, Adipinsäure und Hexamethylendiamin.

40

Lactame können durch Umsetzung eines cyclischen Ketons mit Hydroxylamin zu dem entsprechenden Oxim und anschließende Beckmann-Umlagerung erhalten werden oder aus den entsprechenden Aminonitrilen durch hydrolytische Cyclisierung vor oder während der Polymerisation, insbesondere in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titandioxid, in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Die Herstellung von omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbon-säureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäu-reester ist an sich bekannt. Sie können beispielsweise aus den entsprechenden Aminonitrilen vor oder während der Polymerisation 5 erhalten werden.

Die Herstellung von Dicarbonsäuren ist an sich bekannt. Sie kön-nen beispielsweise aus den entsprechenden Dinitrilen vor oder während der Polymerisation erhalten werden.

10

Die Herstellung von Diaminen kann in an sich bekannter Weise, wie durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile, erfolgen.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Startmonomeren 15 in der Gegenwart einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durch.

Es können auch Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform kommt als zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe eine Aminogruppe in Betracht.

25 Vorteilhaft können aromatische, arylaliphatische, vorzugsweise aliphatische Aminonitrile, insbesondere aliphatische alpha,omega-Aminonitrile, mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 12 Kohlenstoff- atomen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind solche Amino-nitrile, deren Kohlenstoffgerüst einem Startmonomer des 30 erfundungsgemäßen Polyamids entspricht, vorzugsweise im Falle von zur Herstellung von Nylon 6 oder Nylon 66, insbesondere Nylon 6, bereits genannten Startmonomeren 6-Aminocapronitril.

Die Herstellung solcher Aminonitrile kann in an sich bekannter 35 Weise erfolgen, wie durch partielle Hydrierung der entsprechenden Dinitrile.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommt als zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe eine 40 Säuregruppe in Betracht.

Vorteilhaft können aromatische, arylaliphatische, vorzugsweise aliphatische Nitrilocarbonsäuren, insbesondere aliphatische alpha,omega-Nitrilocarbonsäuren, mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 45 12 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind solche Nitrilocarbonsäuren, deren Kohlenstoffgerüst einem Start-monomer des erfundungsgemäßen Polyamids entspricht, vorzugsweise

im Falle von zur Herstellung von Nylon 6 oder Nylon 66, insbesondere Nylon 66, bereits genannten Startmonomeren 6-Nitriloacidipinsäure.

5 Die Herstellung solcher Nitrilocarbonsäuren kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wie durch partielle Hydrolyse der entsprechenden Dinitrile.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Startmonomeren 10 in der Gegenwart von mindestens 2,3 mmol, vorzugsweise mindestens 2,4 mmol, insbesondere mindestens 2,8 mmol, besonders bevorzugt mindestens 3 mmol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppe des Polyamids, einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durch.

Erfindungsgemäß führt man die Polymerisation von Startmonomeren in der Gegenwart von höchstens 10 mmol, vorzugsweise höchstens 6 mmol, insbesondere höchstens 4 mmol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppe des Polyamids, einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durch.

Setzt man die Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, in geringeren Mengen ein, so ist keine ausreichende Stabilisierung des Polyamids zu beobachten. Setzt man die Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, in größeren Mengen ein, so wird kein ausreichender Grad an Polymerisation erreicht.

Die erfindungsgemäß als Kettenregler eingesetzte Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, kann in Kombination mit an sich bekannten Kettenreglern, beispielsweise Monocarbonsäuren, vorzugsweise C_1-C_{10} -Alkanmonocarbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, vorzugsweise C_5-C_8 -Cycloalkanmonocarbonsäuren, wie Cyclopentancarbonsäure, Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise Benzol- und Naphtathalinmonocarbonsäuren, wie Benzoesäure, 40 Naphthalincarbonsäure, beispielsweise Dicarbonsäuren, vorzugsweise C_2-C_{10} -Alkandicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder Decandicarbonsäure, vorzugsweise C_5-C_8 -Cycloalkandicarbonsäuren, wie 1,4-Cyclohexancarbonsäure, vorzugsweise Benzol- und Naphtathalindicarbonsäuren, wie Isophthalsäure, 45 Terephthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, beispielsweise Monoamine, vorzugsweise C_1-C_{10} -Alkanmonoamine, vorzugsweise C_5-C_8 -Cycloalkanmonoamine, wie Cyclopantanamin, Cyclohexanamin,

4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, beispielsweise Benzol- und Naphtathalinmonoamin, wie Anilin, Naphthalinamin, beispielsweise Diamine, vorzugsweise C₂-C₁₀-Alkandiamine, wie Hexamethylendiamin, vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkandiamine, wie 1,4-Cyclohexandiamin, 5 vorzugsweise Benzol-, Naphtathalin- und Xylylidendiamine, wie o-Xylylidendiamin, m-Xylylidendiamin, p-Xylylidendiamin, oder Gemische solcher an sich bekannter Kettenregler eingesetzt werden.

Die Summe aus der erfindungsgemäß eingesetzten Verbindung, die 10 eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, und dem an sich bekannten Kettenregler sollte vorteilhaft die für die erfindungsgemäß eingesetzte Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, gemäß 15 vorliegender Erfindung definierte Höchstmenge nicht übersteigen, da ansonsten kein ausreichender Grad an Polymerisation erreicht wird.

In einer anderen bevorzugten Ausgestaltung wird die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 20 in Gegenwart mindestens eines Pigments durchgeführt. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, wobei Titandioxid vorzugsweise in der Anatas-Modifikation vorliegt, oder fargebende Verbindungen anorganischer oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 25 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden.

30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide kann in einer Weise ausgeführt werden, wie sie zur Polyamiden an sich bekannt ist. So kann beispielsweise die Herstellung eines auf Caprolactam basierenden Polyamids in Gegenwart einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige 35 funktionelle Gruppe aufweist, gemäß den in DE-A 14 95 198, DE-A 25 58 480, DE-A 44 13 177, Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467 und Handbuch der Technischen Polymerchemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993, S. 546-554 beschriebenen kontinuierlichen oder diskontinuierlichen 40 Verfahren erfolgen. Die Herstellung eines auf Adipinsäure/Hexamethylendiamin basierenden Polyamids in Gegenwart einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, kann beispielsweise in einem an sich bekannten diskontinuierlichen Verfahren, wie es 45 beispielsweise in Polymerisation Processes, Interscience, New York, 1977, Seite 424-467, insbesondere Seite 444-446, beschrieben ist, oder in einem kontinuierlichen Verfahren, beispielsweise

gemäß EP 129 196, erfolgen. Die Zugabe einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, in den Reaktor kann getrennt oder im Gemisch mit den gesamten oder einem Teil der Startmonomeren 5 erfolgen.

Aus den erfindungsgemäßen Polyamiden können Fäden, Fasern, Flächengebilde oder Formkörper hergestellt werden.

10 Im Falle von Fäden und Fasern sind dabei solche bevorzugt, die auf Nylon 6 oder Nylon 66, insbesondere Nylon 6, basieren und die durch Schnellspinnen, also durch Abzugsgeschwindigkeiten von mehr als 4000 m/min erhalten wurden.

15 Vor der Herstellung von Flächengebilden oder Formkörpern können dem erfindungsgemäßen Polyamid an sich übliche Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Glasfasern, in an sich bekannter Weise, wie durch Extrusion, beigemischt werden.

20 Beispiele

Beispiel 1:

In einem Autoklaven wurden 3000 g (26,5 mol) Caprolactam, 450 g 25 vollentsalztem Wasser und 7,3 g (65 mmol) 6-Aminocapronitril unter Stickstoff-Atmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 15 min nachkondensiert und ausgefahren.

30 Das ausgefahrene Polyamid wurde granuliert, mit kochendem Wasser zur Entfernung von Caprolactam und Oligomeren extrahiert, anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete extrahierte Granulat wurde in der festen Phase bei 160°C über 25 h getempert.

35 Im Anschluss wurde die relative Lösungsviskosität des Polyamids in 96%-Schwefelsäure gemessen. Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen. Der voll-40 ständige Einbau der Nitrilgruppen wurde IR-spektroskopisch überprüft.

Die relative Lösungsviskosität $RV(1,0 \text{ g/dl})$ betrug 2,73.

10

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß anstelle von 7,3 g 6-Aminocapronitril 4,8 g (65 mmol) Propionsäure 5 eingesetzt wurden.

Die relative Lösungsviskosität $RV(1,0 \text{ g/dl})$ betrug 2,71.

Beispiel 2

10

Die gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymere wurden gemäß ISO 1133 hinsichtlich ihres Fließverhaltens untersucht.

15 Hierzu wurde geschmolzenes Polymer für 4, 8, 12, 16, 20 min in einem beheizten Zylinders bei einer Temperatur von 275°C gehalten und anschließend unter einer Gewichtskraft von 5 kg durch eine Düse in den freien Raum gedrückt.

20 Von den hierbei erhaltenen Strängen wurde die relative Lösungsviskosität gemäß Beispiel 1 bestimmt. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis.

Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß das Polymer gemäß 25 Vergleichsbeispiel 1 eine starke Änderung der Lösungsviskosität aufweist, während die Lösungsviskosität des Polymers gemäß Beispiel 1 praktisch konstant bleibt.

Eine Änderung der Lösungsviskosität bedeutet, daß eine Degradation 30 bzw. ein Molekulargewichtsaufbau in der Schmelze vor dem Herausdrücken aus dem Zylinder eingetreten ist. Je höher die Lösungsviskosität des extrudierten Stranges ist, desto stärker war der Molekulargewichtsaufbau. Dies wirkt sich negativ auf die Verarbeitungseigenschaften aus.

35

Beispiel 3

In die gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymere wurden 30% Glasfasern eingearbeitet und die Polymere 40 einer Wärmelagerung im Umluftofen bei 140°C unterzogen. Im Anschluss an die Lagerung wurde nach der Prüfvorschrift ISO 179/1eU (Messung bei 23°C) die Charpy-Schlagzähigkeit gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 2 dargestellt.

45

11

Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, daß das gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Polymer eine größere Änderung der Charpy-Schlagzähigkeit aufweist als das gemäß Beispiel 1 erhaltene.

5 Zudem weist das gemäß Vergleichsbeispiel 1 hergestellte Polymer eine geringere Charpy-Schlagzähigkeit auf als das gemäß Beispiel 1 erhaltene.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation von Startmonomeren in der Gegenwart von 2,3 bis 10 mmol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppe des Polyamids, einer Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, als Kettenregler durchführt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, ein Aminonitril einsetzt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man als Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, eine Nitrilocarbonsäure einsetzt..
- 20 4. Polyamid, erhältlich, insbesondere erhalten, nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3.
5. Polyamid, enthaltend eine über eine Carboxamidgruppe chemisch an die Polymerkette gebundene Verbindung, die eine Nitrilgruppe und eine zur Bildung einer Carboxamidgruppe fähige funktionelle Gruppe aufweist, in einer Menge im Bereich von 2,3 bis 10 mol, bezogen auf 1 mol Carboxamid-Gruppen des Polyamids.
- 25 30 6. Fäden, Fasern, Flächengebilde und Formkörper enthaltend, insbesondere bestehend aus, Polyamid gemäß Anspruch 4 oder 5.

FIG.1

1/2

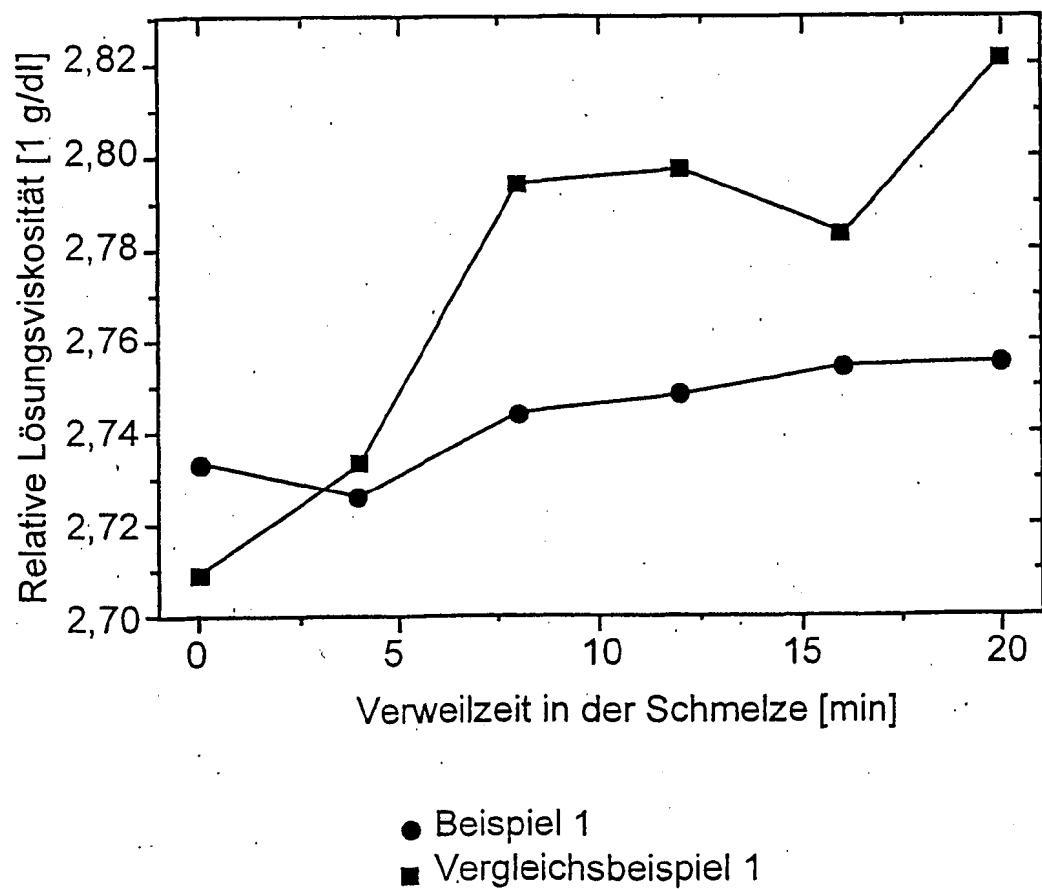


FIG.2

2/2

